

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09073913  
PUBLICATION DATE : 18-03-97

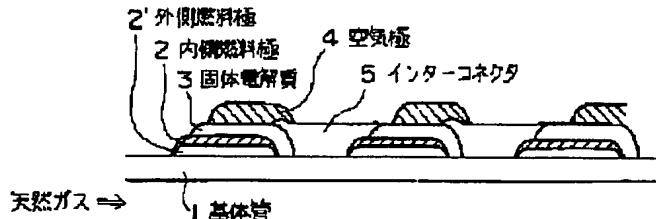
APPLICATION DATE : 04-09-95  
APPLICATION NUMBER : 07226364

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : KUDOME OSAO;

INT.CL. : H01M 8/12 H01M 4/86 H01M 4/90

TITLE : FUEL ELECTRODE OF SOLID  
ELECTROLYTIC FUEL CELL FOR  
INTERNAL REFORMING



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance power generating performance by using NiO/YSZ of low reaction resistance on the interface of a solid electrolyte and NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on carbon deposition by natural gas.

SOLUTION: A fuel electrode of two layer structure of an outside fuel electrode 2 made of NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and an inside fuel electrode 2 made of NiO/YSZ is formed as a film on a substrate tube 1, then a solid electrolyte 3, an interconnector 5, and an air electrode 4 are formed in the form of a film to manufacture a cell. Natural gas supplied into the substrate tube 1 is passed through the wall of the substrate tube 1, reaches the fuel electrode arranged on the outer circumference of the substrate tube 1, and natural gas (CxHy)+H<sub>2</sub>O is brought into contact with the outside fuel electrode 2, reformed, and converted into CO/H<sub>2</sub>. Since NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> of the material of the outside fuel electrode 2 is a material hardly depositing carbon, deterioration in power generating performance caused by carbon deposition is not produced different from the conventional NiO/YSZ material. High operating voltage is maintained over a long period.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-73913

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup> H 01 M	識別記号 8/12 4/86 4/90	序内整理番号 F I H 01 M 8/12 4/86 4/90	技術表示箇所 U X
-------------------------------------	------------------------------	---	------------------

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全3頁)

(21)出願番号 特願平7-226364

(22)出願日 平成7年(1995)9月4日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 神前 潤一

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

(72)発明者 久留 長生

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

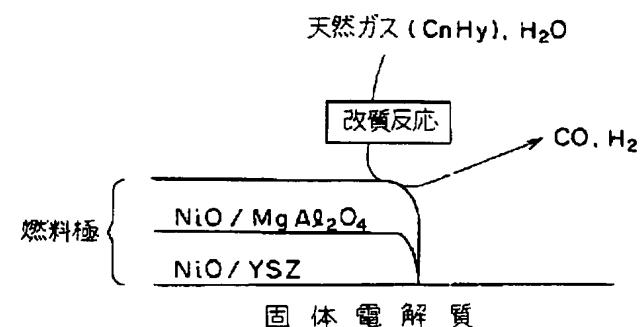
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 内部改質用固体電解質型燃料電池セルの燃料極

(57)【要約】

【課題】 天然ガスをセル内部で改質する固体電解質型燃料電池の高性能化した燃料極に関する。

【解決手段】 天然ガスをセル内部で改質する固体電解質型燃料電池セルにおいて、固体電解質に接する内側がNiO/YSZで、その外側がNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の2層構造よりなる内部改質用固体電解質型燃料電池セルの燃料極。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ガスをセル内部で改質する固体電解質型燃料電池セルにおいて、固体電解質に接する内側がNiO/YSZで、その外側がNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の2層構造よりなることを特徴とする内部改質用固体電解質型燃料電池セルの燃料極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は天然ガスをセル内部で改質する固体電解質型燃料電池セル（以下、SOFCと略す）の高性能化した燃料極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のSOFCは燃料に水素を想定したセルを開発しており、天然ガスを利用した内部改質用セルの開発は殆んど行われていない。そのため、図5に示すような燃料に水素を想定したセルで天然ガスを利用した発電を行っていた。なお、図5において、1は基体管、2は燃料極、3は固体電解質、4は空気極、5はインターコネクタを示す。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の内部改質用SOFCは前述したように水素を燃料として想定したセルで対応していた。しかしながら、天然ガスを利用する内部改質用SOFCでは、天然ガスの炭化水素をセル内部に投入するために、図6に示すように燃料極に炭素析出が起こり、性能の劣化が認められた。これは、燃料極に通常使用しているNiO/YSZの材料に、耐炭素析出の性能が劣るためと考えられる。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は天然ガスをセル内部で改質する固体電解質型燃料電池セルにおいて、固体電解質に接する内側がNiO/YSZで、その外側がNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の2層構造よりなることを特徴とする内部改質用固体電解質型燃料電池セルの燃料極である。

【0005】内部改質用SOFCの燃料極材料には、耐炭素析出に優れた材料を使用する必要がある。この候補材料としてNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>があるが、このものは耐炭素析出には優れているが、従来のNiO/YSZに比べ、図4に示すように、反応抵抗が高くなり、セルの性能が従来に比べ低くなる可能性がある。そこで、本発明はこれらの問題を解決するために、図1に示すように、本発明の内部改質用SOFCの固体電解質に近い方の燃料極にNiO/YSZを、その外側にNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を使用したものである。すなわち、固体電解質界面では反応抵抗の低いNiO/YSZを、天然ガスによる炭素析出に関してはNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を使用することにより、内部改質用SOFCの発電性能を向上させることができるようにしたものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】固体電解質（一般的にはYSZが使用されるがCSZ、CeO<sub>2</sub>でもよい）に接するNiO/YSZは一般的にNiO:40~80v/o 1%、YSZ:60~20%の混合物が使用される。NiO/YSZの関与する電極反応はNiO/YSZ（電解質）/気相の三相界面で進行する。このために三相界面の増加に対してもYSZを極力多く添加する方が望ましいが、NiO比が下がるとNiO/YSZ接触点数が低下し、界面での接触抵抗が増加する。したがって三相界面量を増し、かつ接触抵抗を抑えるNiO比の適正な範囲として40~80v/o 1%とする。

【0007】外側のNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は一般的にNiO:70~40v/o 1%、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:30~60v/o 1%の混合物が使用される。NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は炭素析出を抑えることが可能であると同時に電気伝導に寄与する。このため燃料極の導電率は1000S/cm以上を確保する必要があり、このためにはNiO比を高くすることが望ましいが、NiO比が高いと電解質（YSZ）との熱膨張差により破損する。このためNiO比の適正な範囲として70~40v/o 1%とする。

【0008】NiO/YSZ、NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の膜厚は前者：20~50μm、後者：100~200μmの範囲が一般的である。NiO/YSZ膜は主として電極反応に関与するため膜厚は薄くてよく、またNiO/YSZ系の熱膨張率差による影響を低減するため、膜厚として20~50μmとする。NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>膜は主として電気伝導に寄与するため膜厚は厚い方がよく、またNiO/YSZ系に比べ熱膨張率差の影響は小さい。このため膜厚として100~2000μmとする。

## 【0009】

【実施例】以下、本発明の内部改質用SOFCの燃料極の具体的な実施例をあげ、本発明の効果を明らかにする。図2において、1は20v/o 1%NiO/CSZよりなる基体管、2は粒径：0.5~1μmのNiO:50v/o 1%と粒径：2~5μmのYSZ:50v/o 1%よりなる膜厚：20~30μmよりなる内側燃料径、2'は粒径：0.5~1μmのNiO:60v/o 1%と粒径：5~10μmのMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:40v/o 1%よりなる膜厚：約150μmの外側燃料極、3はYSZよりなる固体電解質、4はLaMeMnO<sub>3</sub>（但し、Me：Sr, Ca）なるペロブスカイト型酸化物よりなる空気極、5はNiAl<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>サーメットよりなるインターコネクタを示す。

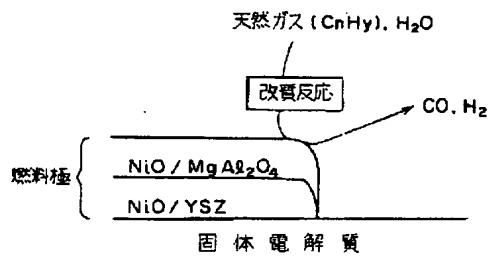
【0010】基体管1上に、NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>よりなる外側燃料極2' とNiO/YSZよりなる内側燃料極2の2層構造の燃料極を成膜し、その後従来と同じように、固体電解質3、インターコネクタ5、空気極4を成膜したセルを製作した。基体管1内に供給された天

然ガスは基体管1壁を通過して、基体管の外周面に配置された燃料極に達するが、前述のとおり、燃料極はNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなる外側燃料極2' とNiO/YSZよりなる内側燃料極2から構成されているため、天然ガス(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) + H<sub>2</sub>Oは先ず外側燃料極2' と接触して改質されCO, H<sub>2</sub>に変化する。その際、外側燃料極2' の材質であるNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は炭素が析出しにくい材料であるため、従来のNiO/YSZのように炭素析出による発電性能の劣化が生じない。従って、図3に示す如く長期間にわたって高い作動電圧を維持できる。

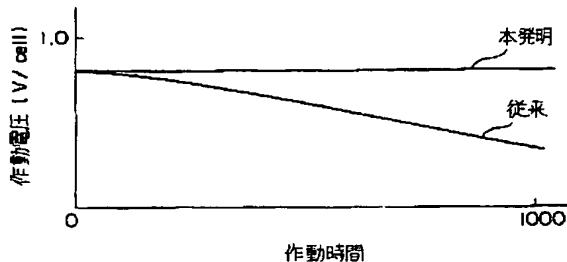
#### 【0011】

【発明の効果】本発明による燃料極を使用した内部改質用SOFCは従来の燃料極を用いた内部改質用SOFCに比べ、炭素析出が緩和できたため、前記図3に示すように長時間、安定した発電を行うことが可能となった。

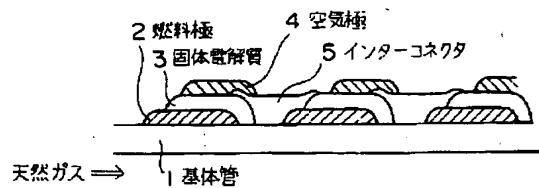
【図1】



【図3】



【図5】



これにより、本発明の燃料極のこの分野における工業的効果が優れていることが判る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料極の構成の断面状態を示す模式図。

【図2】本発明の燃料極を用いた内部改質用SOFCの断面状態を示す模式図。

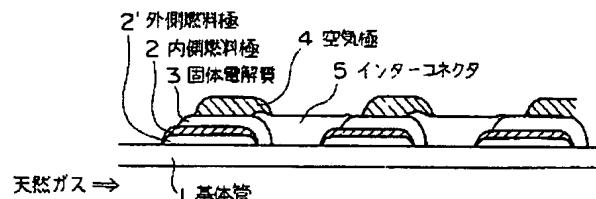
【図3】本発明の燃料極を用いた内部改質用SOFCの発電性能を示す図表。

【図4】燃料極材料であるNiO/YSZとNiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の反応抵抗値を示す図表。

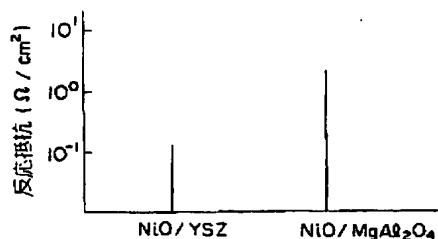
【図5】従来の燃料極を用いた内部改質用SOFCの断面状態を示す模式図。

【図6】従来の燃料極(NiO/YSZ)の欠点を説明するための模式図。

【図2】



【図4】



【図6】

